Ueber einige

Derivate des Diacetalamins

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

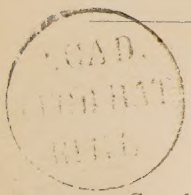
Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Theodor Klünder

aus Gleschendorf, Fürstent. Lübeck



Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1902

Ref.: Herr Prof. Dr. R. Stoermer.

SEINEN TEUREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0055

Allgemeiner Teil.

Das Acetalamin wurde zuerst von Wohl[1] dargestellt durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in grossem Überschuss auf Monochloracetal.

Markwald und Ellinger[2] verbesserten die Methode und erhielten bis zu 50% der theoretischen Ausbeute an primärer Base. Nebenbei erhielten sie die sekundäre Base, das Diacetalamin, und die tertiäre Base, von denen aber nur die sekundäre Base isoliert wurde.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Stoermer stellte ich das Diacetalamin als Hauptkörper dar, ohne auf das Acetalamin Rücksicht zu nehmen.

Lässt man auf Monochloracetal berechnete Mengen Ammoniak und zwar zwei Moleküle Monochloracetal und drei Moleküle Ammoniak (Ammoniak etwas im Überschuss) im Autoklaven auf einander einwirken, so entsteht Diacetalamin in grösserer Menge

$$2\,CH_2Cl\,CH(OC_2H_5)_2 + 3\,NH_3 =$$

$$N\begin{cases} CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \\ H \\ CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \end{cases} + 2\,NH_4Cl$$

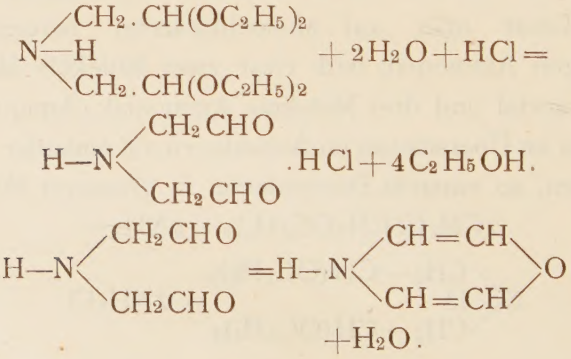
---

1) Ber. XXI. 616.

2) Ber. XXV. 2355

R. Stoermer und F. Henkel[1] spalteten aus dem Diacetaläthylamin nach der Methode von E. Fischer[2] die Acetalreste mittelst rauchender Salzsäure und stellten den Dialdehyd des Diacetaläthylamins dar. Bei weiterer Behandlung des Dialdehyds mit der Wasser abspaltend wirkenden Kalilauge erhielten sie unter Ringschlussbildung, das Äthylmorpholenin, welches wegen seiner Leichtflüchtigkeit nur als Golddoppelsalz charakterisiert werden konnte.

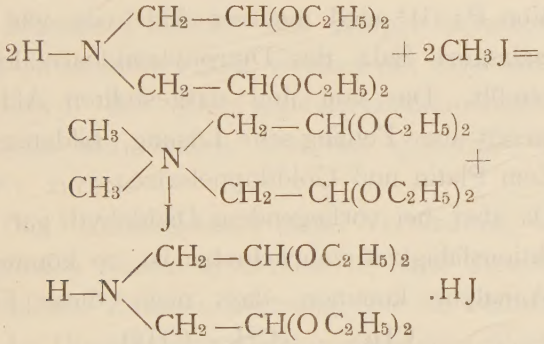
Lässt man auf Diacetalamin nach der E. Fischer'schen Methode rauchende Salzsäure einwirken, so entsteht der salzsaure Dialdehyd des Diacetalamins, der Fehling'sche Lösung wie auch ammoniakalische Silberlösung in der Kälte reduziert. Mit konzentrierter Kalilauge behandelt entwickelt der Dialdehyd sofort einen stark nikotinartigen Geruch. Die sehr flüchtige Base, deren Zusammensetzung auch hier durch das Golddoppelsalz bestimmt wurde, reduziert weder Fehling'sche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung



[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1899.
[2]) Ber. XXVI. 92.

Die gemischten tertiären Acetalbasen wurden durch Stoermer und seine Schüler vielfach dargestellt. Prall[1] und Henkel[2] liessen auf sekundäre Amine Monochloracetal einwirken.

Bei der Darstellung der gemischten tertiären Acetalbasen nach der A. W. von Hoffmann'schen Reaktion aus sekundärer Base mittels Jodmethyl verläuft die Reaktion, auch wenn Verdünnungsmittel angewandt werden derart, dass sich sofort die quaternäre Ammoniumverbindung bildet, indem zwei Moleküle Base mit zwei Molekülen Jodmethyl in Reaktion treten.



Nur das Benzoyldiacetalamin lässt sich leicht nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion darstellen. Es entsteht beim Behandeln von Diacetalamin mit Benzoylchlorid in alkoholischer Lösung.

Bei der Darstellung des Methyldiacetalamins aus dem Dimethyldiacetalammoniumhydroxyd durch Destillation der letzteren Verbindung wurde keine einheitliche siedende Base erhalten. Die Acetalreste hatten sich zum Teil abgespalten.

---

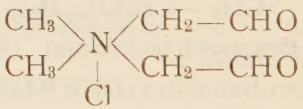
[1]) Inaug.-Dissert. 1897.
[2]) Inaug.-Dissert. 1899.

Aus dem Dimethyldiacetalammoniumjodid lässt sich durch Behandeln mit Chlorsilber das Dimethyldiacetalammoniumchlorid darstellen, und aus diesem kann man die Acetalgruppen spalten, um den Dialdehyd zu erhalten. Dieser ist ein beständiger krystallinischer weisser Körper, dessen Analyse wohl auf den Dialdehyd des Dimethyldiacetalammoniumchlorids stimmt, der aber Fehling'sche Lösung wie auch ammoniakalische Silberlösung nicht reduziert.

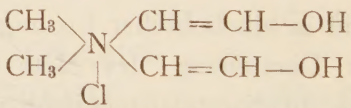
Platin und Golddoppelsalz dieser Verbindung wurden auch dargestellt und bestätigten die prozentualische Zusammensetzung des Dialdehyds.

Von Prall[1] sind mehrere Aldehyde wie z. B. das salzsaure Salz des Dipropylamidoacetaldehyds dargestelllt. Die von ihm dargestellten Aldehyde reduzieren aber Fehling'sche Lösung, bildeten aber trotzdem Platin und Golddoppelsalze.

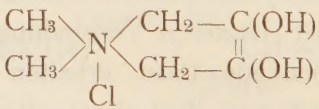
Da aber bei vorliegendem Dialdehyd gar keine Reduktionsfähigkeit wahrnehmbar ist, so könnte man zur Annahme kommen, dass nicht diese Formel



sondern die Formel



oder



oder eine ähnliche anzunehmen ist.

[1]) Prall, Inaug.-Dissert. 1897.

Bei der weiteren Behandlung des salzsauren Dialdehyds mit konzentrierter Kalilauge, die wie bei der Darstellung des Morpholenins wasserabspaltend wirken sollte, wurde das Chloratom durch die OH-Gruppe ersetzt und es entstand ein stark basischer hygroskopischer Körper.

Nach der Analyse kann Ringschluss eingetreten sein, sodass der Körper nach der Berechnung der Analyse Krystallwasser enthält.

Fehling'sche Lösung wie auch ammoniakalische Silberlösung wurden auch jetzt nicht reduziert.

Salzsäure, welche den Körper zersetzte, gab nicht ein salzsaures Salz, welches mit dem salzsauren Dialdehyd des Dimethyldiacetalammoniumchlorids identisch war, bildete also das quaternäre Chlorid nicht zurück.

Das Platindoppelsalz dieser Verbindung, welches in schönen Nadeln krystallisierte, hatte dieselbe prozentualische Zusammensetzung, wie das Platindoppelsalz des Dimethyldiacetaldehydammoniumchlorids.

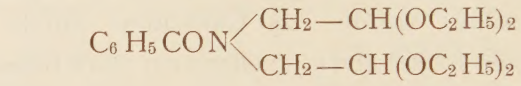
Der Dialdehyd des Diäthyldiacetalammoniumchlorids zeigte dieselben Eigenschaften wie der Dialdehyd der Methylverbindung.

E. Fischer[1] erhielt aus Amidoacetal durch Kondensation mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion in verdünnter alkoholischer Lösung das Benzoylacetalamin

$$C_6H_5CO—NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

[1]) Ber. XXVI. 464.

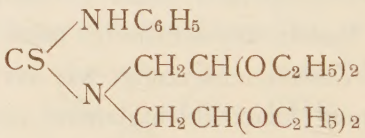
Ebenso reagierte die sekundäre Acetalbase mit den Chloriden der aromatischen Säuren. Benzoylchlorid gab mit Diacetalamin Benzoyldiacetalamin.



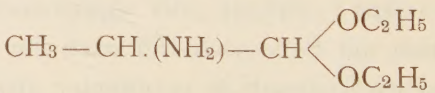
dessen Siedepunkt bei 24 mm Druck bei 230 bis 232° C liegt.

Der Dialdehyd des Benzoyldiacetalamins war nicht darstellbar, da sich bei Einwirkung von Salzsäure auf die tertiäre Base nach der Methode von E. Fischer[1] sofort der Benzoylrest abspaltete.

Von den verschiedenen gemischten Harnstoffen die Markwald und Ellinger[2] mit der primären Base, dem Amidoacetal, darstellten, erhielt ich nur durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Diacetalamin den Diacetalphenylthioharnstoff.



Von E. Fischer[3] und Johann Kraus wurde aus α-Brompropylacetal und gesättigtem alkoholischem Ammoniak das α-Aminopropylacetal

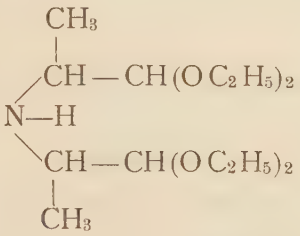


dargestellt.

---

[1]) Ber. XXVI. 92.
[2]) Ber. XXII. 569.
[3]) Inaug.-Dissert. Berlin 1895.

Genau wie bei der Darstellung des Diacetalamins aus berechneten Mengen Monochloracetal und Ammoniak, versuchte ich aus berechneten Mengen α-Brompropylacetal und Ammoniak die sekundäre Base darzustellen.

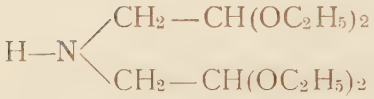


Die sekundäre Base, welche bei 9 mm Druck ungefähr bei 160 bis 170° C sieden müsste, wurde aber nicht rein erhalten, denn die Analysen, die von der Fraktion 160 bis 165° bei 9 mm Druck gemacht wurden, stimmten ganz und garnicht auf die sekundäre Base, obwohl sich sekundäre Base gebildet haben musste, da ich mit salpetriger Säure die Nitrosaminreaktion erhielt.

Zum Schluss soll noch bemerkt werden, dass viele Kohlenstoffbestimmungen nach der Messingerschen Methode ausgeführt werden mussten da bei Verbrennungen im Rohr die Kohlenstoffbestimmungen nicht stimmten.

Experimenteller Teil.

Diacetalamin.



Bei der Darstellung des Monoacetalamins aus Monochloracetal und der dreissigfachen Menge alkoholischen Ammoniaks nach E. Fischer entsteht zu gleicher Zeit bei Einwirkung im Schiessrohr Diacetalamin und höchstwahrscheinlich auch Triacetalamin. Da die Ausbeuten an Diacetalamin nur gering waren, versuchte ich dadurch grössere Ausbeuten an Diacetalamin zu erzielen, dass ich berechnete Mengen Monochloracetal und Ammoniak, letzteres etwas im Überschuss, aufeinander einwirken liess. Da Schiessröhren zu wenig Flüssigkeit fassten, liess ich mir einen schmiedestählernen Autoklaven von 8 mm Wandstärke und 500 ccm Inhalt mit einschraubbarem Deckel anfertigen und erhitzte in selbigem 100 g Monochloracetal mit 100 g wässerigem 18%igem Ammoniak. Berechnet waren auf 100 g Monochloracetal 16,7 g Ammoniak nötig, und zwar auf zwei Moleküle Monochloracetal 3 Moleküle Ammoniak.

$$2\,CH_2Cl\,CH(O\,C_2H_5)_2 + 3\,NH_3 = 2\,NH_4Cl$$
$$+ H-N\begin{matrix}CH_2-CH(O\,C_2H_5)_2\\ CH_2-CH(O\,C_2H_5)_2.\end{matrix}$$

Der Autoklav wurde zu zweidrittel in ein Ölbad, dessen Temperatur auf 130—135° C gehalten wurde, gehängt.

Die Ausbeute vergrösserte sich, je länger ich die Einwirkung von Ammoniak auf Monochloracetal stattfinden liess; sodass ich bei Einwirkung von 24 Stunden die grösste Ausbeute erhielt. Längeres Erhitzen vergrösserte die Ausbeute nicht wesentlich.

Während der Reaktion war im Autoklaven ein Druck von elf bis zwölf Atmosphären. Beim Öffnen fand ich immer einen kohligen Rückstand, der, sobald die Temperatur im Ölbad zu hoch gestiegen war, grösser war. Die Temperatur musste 130 bis höchstens 135° C betragen, und um eine möglichst gleichmässige Temperatur zu erzielen, wandte ich einen Thermoregulator an.

Der Autoklaveninhalt wurde, nachdem dass überschüssige Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet war, filtriert und das Filter mit Äther nachgewaschen. Die wässerige Lösung dann fünfmal mit Äther ausgeschüttelt, wobei fast alles Diacetalamin in den Äther geht. Den tiefdunkelbraungefärbten Ätherauszug trocknete ich mit Ätzkali, destillierte den Äther ab und unterwarf den öligen Rückstand der fraktionierten Destillation. Zwischen 150 und 160° C ging das nicht in Reaktion getretene Monochloracetal über. Bei weiterem Erhitzen stieg

das Thermometer rasch und bei 250 bis 260° C ging wiederum eine grössere Menge, zum grössten Teil reines Diacetalamin, über. Im Fraktionskolben hinterblieb ein kohliger Rückstand. Die letzten Mengen zersetzten sich unter Abscheidung von braunen Dämpfen.

Das zwischen 250 und 260° C aufgefangene Destillat wurde jetzt noch mehrmals fraktioniert, und ein reines Destillat zwischen 258 bis 260° C aufgefangen, welches im Vakuum bei 18 mm Druck bei 148 bis 150° C überging.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall, sobald die Temperatur im Ölbad bei einer Einwirkung von 24 Stunden 135° C nicht überschritten hatte, 24 g reines Diacetalamin. Monochloracetal gewann ich 30 bis 31 g zurück, sodass nur 70 g vom Monochloracetal in Reaktion getreten waren. Nach der Theorie sollte ich aus den 70 g Monochloracetal 57 g Diacetalamin erhalten.

Die Analyse lieferte folgende Resultate.

$$H - N\begin{matrix}\diagup CH_2CH(OC_2H_5)_2\\ \diagdown CH_2CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

Mol. Gew. 249.

0,2835 g Substanz ergaben 13,5 ccm feuchten Stickstoff bei 763 mm Druck und 16° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,6 %	5,51 %

0,2346 g Substanz ergaben 0,4985 g CO_2 und 0,2305 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,81 %	57,95 %
H = 10,82 „	10,91 „

Die schwach gelblich gefärbte Base hatte das spezifische Gewicht 0,945.

Verschiedentlich versuchte ich Salze des Diacetalamins darzustellen. Anorganische Säuren wirkten spaltend auf die Acetalgruppen, ebenfalls viele organische Säuren. Sehr schön wurde das oxalsaure Salz erhalten.

Oxalsaures Diacetalamin.

$$\left[H-N\begin{matrix}CH_2-CH(OC_2H_5)_2\\ CH_2-CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}\right]_2 \begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}$$

Zu der in wasserfreiem Äther gelösten Base gab ich in wasserfreiem Äther gelöste Oxalsäure, solange ein Niederschlag entstand und setzte dann noch Äther im Überschuss hinzu, um die überschüssige Oxalsäure in Lösung zu halten. Den auf einem Filter gesammelten Niederschlag wusch ich mit Äther nach und löste ihn in 96 % heissem Alkohol. Nach dem Erkalten krystallisierte das oxalsaure Diacetalamin in schönen naphtalinähnlichen silberglänzenden Schuppen.

Mol. Gew. 588.

Der Kohlenstoff wurde auf feuchtem Wege mit Chromsäure und Schwefelsäure nach dem Verfahren von Messinger bestimmt.

0,1569 g Substanz gaben 6,5 ccm feuchten Stickstoff bei 747 mm Druck und 17° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,7 %	4,6 %

0,2417 g Substanz gaben 0,4692 g CO_2.

0,1516 g Substanz gaben 0,1270 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,06 %	52,95 %
H = 9,52 %	9,30 %

Um zu versuchen, ob vielleicht das Acetalamin vom Diacetalamin durch verschiedenes Verhalten der Oxalate von einander zu trennen sei, stellte ich auch auf dieselbe Weise das oxalsaure Acetalamin her:

$$[H_2-N-CH_2\,CH(O\,C_2H_5)_2]_2\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}$$

Mol. Gewicht 356.

0,1618 g Substanz gaben 11 ccm feuchten Stickstoff bei 764 mm Druck und 17° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,86 %	7,83 %

0,1331 g Substanz ergab 0,1040 g H_2O.

0,1501 g Substanz ergab nach Messinger verbrannt 0,2582 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
H = 8,98 %	8,68 %
C = 47,19 „	46,84 „

Da die oxalsauren Salze der beiden Basen beide in denselben Lösungsmitteln löslich waren, konnte auf diese Weise eine Trennung der Basen nicht vorgenommen werden. Beide Salze waren in Äther unlöslich, jedoch in Alkohol und Wasser löslich.

Morpholenin.

Zu 20 g Diacetalamin gab ich 10 g Wasser und setzte, nachdem ich für gute Kühlung in Eis gesorgt hatte, vorsichtig tropfenweise unter gutem Umrühren 120 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzu. Nachdem alle Salzsäure hinzugesetzt war, liess ich einige Stunden das Gemisch stehen. Der entstandene salzsaure Dialdehyd reduzierte in der Kälte Fehlingsche Lösung wie auch ammoniakalische Silberlösung. Die Lösung des salzsauren Dialdehyds wurde nun in einem starkwandigen evakuierbaren Rundkolben eingeengt und zwar bei einer Temperatur von 45 bis 50 ° C. Die gleichmässige Temperatur wurde durch ein grosses Wasserbad erzielt, in welches der Kolben hineingehängt war. Nach drei bis vier Tagen war die Lösung soweit verdunstet, dass der salzsaure Dialdehyd als ein dickes, zähflüssiges Öl hinterblieb. Der salzsaure Dialdehyd war nicht krystallisiert zu erhalten. Gold- und Platindoppelsalze konnten nicht dargestellt werden.

Zu dem Dialdehyd, der in wenig Wasser aufgenommen wurde, gab ich tropfenweise konzentrierte Kalilauge. Es machte sich sofort ein stark basischer nikotinartiger Geruch bemerkbar. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Wasserdämpfen solange destilliert, als durch das Destillat rotes Lackmuspapier noch gebläut wurde.

Die überdestillierte Flüssigkeit wurde mit Kochsalz versetzt, um die Base aus der wässerigen

Lösung abzuscheiden, die Base in Äther aufgenommen und der Äther mit geglühter Pottasche getrocknet. Der Äther wurde dann abdestilliert, um zu sehen, ob die Base zurückblieb. Es hinterblieb kein Rückstand, die Base war also mit den Ätherdämpfen übergegangen. Fehling'sche Lösung wie auch ammoniakalische Silberlösung wurden von der Base nicht reduziert. Da die Base, die jedesmal nur in sehr kleiner Menge entstand, so nicht isoliert werden konnte, versuchte ich Salze davon darzustellen.

Golddoppelsalz des Morpholenins.

Die mit Wasserdämpfen übergetriebene Base wurde mit wässeriger 10 % Goldchloridlösung solange versetzt, als sich das Doppelsalz abschied. Letzteres wurde nun auf einem Filter gesammelt und in verdünntem Alkohol gelöst. Beim Erwärmen zersetzte sich die alkoholische Lösung unter Abscheidung von metallischem Gold, deshalb wurde der Alkohol im Vakuumexsikkator abgesaugt. Das Golddoppelsalz des Morpholenins krystallisierte in kleinen Krystallen von gelblicher Farbe und hatte keinen glatten Schmelzpunkt. Beim Erhitzen bräunte es sich stark und zersetzte sich bei 205 bis 206° C. Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab folgende auf die Formel hinstimmende Resultate.

Mol. Gew. 423.

$$C_4H_5NO.HClAuCl_3$$

Die Gold- und Chlorbestimmung wurde in einer Manipulation vorgenommen. Zu der Lösung der abgewogenen Menge des Golddoppelsalzes gab ich

verdünnte Schwefelsäure und vorsichtig in kleinen Mengen pulverisiertes reines Magnesium hinzu. Nach einiger Zeit erwärmte ich schwach auf dem Wasserbade, um die Reduktion zu Ende zu führen. Das sich abscheidende Gold wurde nun auf einem quantitativen Filter gesammelt, mit verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen, getrocknet, im gewogenen Tiegel geglüht und gewogen. Das chlorhaltige Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert, auf dem Wasserbade erwärmt und mit Silbernitratlösung versetzt. Das sich abscheidende Chlorsilber wurde in gewohnter Weise weiter behandelt.

0,1314 g Substanz gaben 0,0611 g Au.
0,1314 g „ „ 0,1754 g AgCl.
0,1078 g „ „ 0,0499 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 46,57 %	46,49 %
	46,28 „
Cl = 33,57 „	33,02 „

0,1504 g Substanz gaben 4,5 ccm feuchten Stickstoff bei 758 mm Druck und 21° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,309 %	3,397 %

Das Platindoppelsalz und andere Salze waren trotz vielfacher Versuche nicht, oder nicht analysenrein zu erhalten.

Einwirkung von Jodmethyl auf Diacetalamin.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Diacetalamin fand eine heftige Reaktion statt. Um das Methyldiacetalamin darzustellen, liess ich deshalb

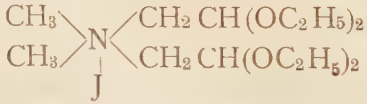
berechnete Mengen von Jodmethyl auf Diacetalamin in ätherischer Lösung auf einander einwirken. Nachdem ich das Gemisch einige Stunden im Wasserbade erhitzt hatte, verjagte ich den Äther und versetzte das zurückbleibende Öl mit verdünnter Kalilauge, nachdem ich versucht hatte, es in Wasser zu lösen. Das auf der verdünnten Lauge schwimmende Öl wurde nun mit Äther versetzt, wobei ich bemerkte, dass nur ein Teil in den Äther ging, während der grössere Teil auf der Lauge in kleinen weissen Krystallen schwamm. Das in Äther lösliche, welches die tertiäre Base enthalten sollte, untersuchte ich und fand nach Zusatz von Salzsäure und Natriumnitrit eine grosse Menge von Nitrosamin.

Es hatte sich also zum grössten Teil quaternäre Ammoniumverbindung gebildet.

Ein Versuch, das Methyldiacetalamin mittels methylschwefelsaurem Kali darzustellen, misslang vollkommen.

Darauf stellte ich die quaternäre Ammoniumverbindung, das Dimethyldiacetalammoniumjodid, in grösserer Menge her, um aus dieser Verbindung die tertiäre Base rein zu erhalten.

Dimethyldiacetalammoniumjodid.



Zu 10 g Diacetalamin gab ich 5 g Methyljodid und 15 g wasserfreien Äther, erhitzte am Rückflusskühler zwei Stunden auf 40 bis 50 ° C und destillierte

das überschüssige Jodmethyl und den Äther ab. Darauf goss ich den Rückstand in einen Scheidetrichter, gab konzentrierte Kalilauge und Äther hinzu und schüttelte durch. Nach einiger Zeit schieden sich auf der Kalilauge kleine in Äther unlösliche Krystalle der Ammoniumverbindung ab, während die sekundäre und tertiäre Base in den Äther ging. Nun liess ich die Kalilauge ab, filtrierte die Krystalle von dem Äther ab und behandelte letzteren von neuem mit Methyljodid, indem ich die Mischung zwei Stunden am Rückflusskükler wie vorher behandelte.

Die Krystalle wurden mit wasserfreiem Äther gewaschen, auf einem Thonteller abgepresst und darauf zum Umkrystallisieren in wenig Wasser gelöst. Beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisierte das Dimethyldiacetalammoniumjodid in schönen, weissen büschelförmig angeordneten Nadeln.

Schmelzpunkt 92 ^{0} C unter Zersetzung.

Die Jodbestimmung dieser Vebindung wurde mittels $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und chromsauren Kali als Indikator ausgeführt.

0,2156 g Substanz erforderten 5,32 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

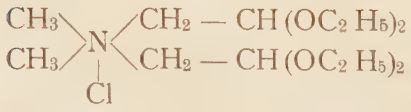
Berechnet:	Gefunden:
J = 31,35 %	31,07 %

Aus dieser Ammoniumverbindung versuchte ich nun dadurch, dass ich das Jod durch Hydroxyl ersetzte und die Ammoniumhydroxydverbindung destillierte, die reine tertiäre Base zu erhalten.

Das Diacetalammoniumjodid wurde in wenig Wasser gelöst und mit frischgefälltem feuchten Silberoxyd in einer Reibschale zusammengerieben und einige Zeit stehen gelassen. Vom entstandenen Jodsilber filtrierte ich ab und wusch mit wenig Wasser nach. Die wässerige Lösung der Dimethyldiacetalammoniumhydroxydbase destillierte ich nun aus einem geräumigen Fraktionskolben, wobei unter starkem Aufschäumen eine Base mit den Wasserdämpfen übergeht. Das Destillat wurde nun alkalisch gemacht, das sich ausscheidende Öl mit Äther aufgenommen und der Äther mit festem Kalihydrat getrocknet.

Darauf wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 260 bis 265 ° C über. Bei der Untersuchung fand ich aber, dass sich wiederum nach Zusatz von Salzsäure und Natriumnitrit ein Nitrosamin bildete. Die tertiäre Base war also nicht rein, war auch durch fraktionierte Destillation, in grösserer Menge wenigstens, nicht rein zu erhalten.

Dimethyldiacetalammoniumchlorid.



Das Dimethyldiacetalammoniumchlorid wurde aus dem Jodid durch Behandeln mit Chlorsilber in

wässeriger Lösung dargestellt. Vom gebildeten Jodsilber wurde abfiltriert, nachgewaschen und die Lösung auf einem Wasserbade, welches eine Temperatur von 40 bis 50° C hatte, eingedampft. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich im Exsikkator schöne lange Nadeln aus, welche sehr hygroskopisch waren und unter Zersetzung bei 114° C schmolzen.

Die Analyse des im Exsikkator getrockneten Salzes ergab folgende Resultate.

Mol. Gew. 313,5.

Chlor wurde wiederum maassanalytisch mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und chromsaurem Kali als Indikator bestimmt.

0,1406 g Substanz verbrauchten 4,4 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,32 %	11,09 %

Die Kohlenstoffbestimmung musste, da bei Verbrennungen im Rohr zu wenig CO_2 gefunden wurde, nach Messinger ausgeführt werden.

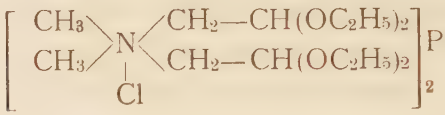
0,1118 g Substanz lieferten 0,2190 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,58 %	53,42 %

0,1898 g Substanz lieferten 0,1715 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H = 10,21 %	10,04 %.

Platindoppelsalz des Dimethyldiacetalammonium-chlorids.



Zu einer Lösung des Dimethyldiacetalammoniumchlorids gab ich genügend 10 %ige Platinchloridlösung und liess im Exsikkator stehen. Nach einiger Zeit schieden sich schöne derbe octaedrische Krystalle von schön roter Farbe ab.

Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da sich das Platindoppelsalz unter Zersetzung bei 130° stark bräunte. Die Analyse stimmte auf die oben aufgestellte Formel hin.

Mol. Gew. 964.

0,1327 g Substanz hinterliessen geglüht 0,0267 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,2 %	20,01 %

Das Golddoppelsalz des Dimethyldiacetalammoniumchlorids erhielt ich nicht krystallisiert.

Versuch, den Dialdehyd des Dimethyldiacetalammoniumchlorids darzustellen.

In eine durch Eis gut gekühlte Mischung von 15 g Dimethyldiacetalammoniumchlorid und 10 g Wasser gab ich tropfenweise 90 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19). Nachdem die ganze Menge Salzsäure

eingetragen war, liess ich die Flüssigkeit einige Zeit stehen und untersuchte, ob Fehling'sche Lösung reduziert würde. Die Reduktionsfähigkeit war eine sehr schwache, denn in der Kälte wurde Fehlingsche Lösung garnicht reduziert und erhitzt wohl etwas, aber doch nicht so, wie man es bei den beiden Dialdehydgruppen erwarten sollte. Ammoniakalische Silberlösung wurde durch den Dialdehyd nicht reduziert.

Die salzsaure Lösung des Dialdehyds gab ich nun in einen evacuierbaren Kolben und erhitzte ihn unter fortdauerndem Absaugen in einem Wasserbade bei 50° C.

Zum grössten Teil war die Flüssigkeit nach Verlauf von drei Tagen abgesaugt und es hinterblieb beim Erkalten eine krystallinisch weisse Masse, die in etwas Wasser aufgenommen und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die Krystalle liessen sich auf Thonplatten im Exsikkator über festem Ätzkali von der noch anhaftenden Salzsäure befreien. Das entstandene Salz war nicht hygroskopisch. Es schmilzt bei 170 bis 172° C, bräunt sich aber schon stark bei 130° C.

Zur Indentifizierung des Salzes wurde die vollkommene Analyse ausgeführt. Chlor wurde maassanalytisch mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und chromsaurem Kali als Indikator, Kohlenstoff durch die Analyse nach der Messinger'schen Methode bestimmt.

0,1339 g Substanz verbrauchten 8,25 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

0,1595 g Substanz ergaben 0,1073 g H_2O.

0,1651 g Substanz ergaben 0,2604 g CO_2.

0,1282 g Substanz lieferten 9,5 ccm feuchten Stickstoff bei 748 mm Druck und 14° C.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 21,48 %	21,80 %
H = 7,25 „	7,47 „
C = 43,50 „	43,01 „
N = 8,46 „	8,57 „

Berechnet auf die Formel

$C_6H_{12}NO_2Cl$

Mol. Gew. 165,5.

Von diesem Salz wurde das Gold- und das Platindoppelsalz dargestellt.

Golddoppelsalz des Dialdehyds des Dimethyldiacetalammoniumchlorids.

Der Dialdehyd wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer 10 %igen Goldchloridlösung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich beim Stehen im Exsikkator Krystalle aus. Das Golddoppelsalz hatte keinen genauen Schmelzpunkt, es zersetzte sich. Die Analyse stimmte auf die Formel

$C_6H_{12}NO_2Cl \,.\, AuCl_3$

Mol. Gew. 469.

0,1751 g Substanz hinterliessen geglüht 0,0732 g Au.

0,1751 g Substanz ergaben 0,2164 g AgCl entsprechend 0,05287 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 42,00 %	41,80 %
Cl = 30,30 „	30,17 „.

Platindoppelsalz des Dialdehyds des Dimethyldiacetalammoniumchlorids.

Es wurde erhalten aus einer konzentrierten Lösung des Dialdehyds und einer 10 %igen Platinchloridlösung. Im Exsikkator schieden sich nach einiger Zeit aus der eingeengten Lösung derbe rote Krystalle ab. Das Platindoppelsalz schmolz bei 220 bis 222° C unter Zersetzung und Schwarzfärbung. Die Analyse stimmte auf die Formel

$$[C_6 H_{12} NO_2 Cl]_2 Pt Cl_4$$

Mol. Gew. 668.

0,1428 g Substanz lieferten 0,0414 g Pt.
0,1428 g Substanz ergaben 0,1780 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 29,1 %	28,99 %
Cl = 31,86 „	30,90 „

Um zu versuchen, ob durch Einwirkung von Kalilauge auf den Dialdehyd des Dimethyldiacetalammoniumchlorids ein Ringschluss entstünde, behandelte ich ihn mit konzentrierter Kalilauge einige Zeit auf dem Wasserbade und bemerkte einen stark basischen Geruch.

Zur Abstumpfung der Kalilauge leitete ich Kohlensäure in die Lösung und dampfte nach Sättigung vorsichtig bei einer Temperatur von 50° C auf einem Wasserbade zur Trockne. Den Salzrückstand extrahierte ich mit siedendem absolutem

Alkohol, filtrierte die alkoholische Lösung vom Kaliumkarbonat ab, verdunstete den Alkohol und, um sicher zu gehen, dass der Rückstand ganz frei von Kaliumkarbonat sei, nahm ich nochmals in heissem absolutem Alkohol auf. Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Eindampfen ein schwach gelblich gefärbtes Öl ab, welches nach einiger Zeit im Exsikkator fest wurde. Nach dem Behandeln der alkoholischen Lösung mit Tierkohle erhielt ich vollkommen weisse Krystalle, die aber wegen ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften im Exsikkator aufbewahrt werden mussten. Es ist ein stark basisch reagierender Körper, der weder Fehling'sche, noch ammoniakalische Silberlösung reduziert. Das Cl-Atom war ausgetreten, denn auf Silbernitrat reagierte der Körper überhaupt nicht.

Der Schmelzpunkt lag unter Gasentwicklung bei 140 bis 141° C. Die Analyse stimmte auf die Formel

$$C_6H_{15}NO_4 = C_6H_{13}NO_3, H_2O$$

Die Analysen von C und H stimmten genau auf diese Formel, während die Stickstoffanalyse zu wenig Stickstoff ergab.

Mol. Gew. 165.

0,1130 g Substanz ergaben 0,1807 g CO_2
0,1130 g Substanz ergaben 0,0934 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 43,63 %	43,67 %
H = 9,09 „	9,1 „

Platindoppelsalz dieser Verbindung.

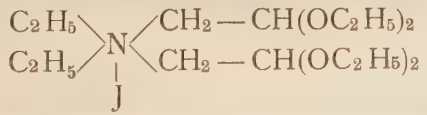
Zu einer Lösung dieser Ammoniumhydroxydverbindung gab ich konzentrierte Platinchloridlösung. Nach einiger Zeit schieden sich büschelförmig angeordnete Nadeln aus der Lösung, die unter starker Bräunung bei 218 bis 220 ° C schmolzen. Nach dem Platin- und Chlorgehalt stimmte es mit dem Platindoppelsalz des Dialdehyds des Dimethyldiacetalammoniumchlorids überein. Jedoch war die Krystallform eine andere.

0,1760 g Substanz ergaben 0,0517 g Pt.
0,1760 g Substanz ergaben 0,2202 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 29,1 %	29,3 %
Cl = 31,88 „	31,3 „

Zu der Hydroxydverbindung gab ich vorsichtig Salzsäure, um zu erfahren, ob das salzsaure Salz, das sich bildet mit dem salzsauren Dialdehyd des Dimethyldiacetalammoniumchlorids identisch ist. Das ist nicht der Fall; denn dieses aus der Hydroxydverbindung erhaltene salzsaure Salz zeigte den Schmelzpunkt 140 ° C, enthielt viel mehr Chlor und war sehr hygroskopisch, während der salzsaure Dialdehyd sehr luftbeständig war.

Diäthyldiacetalammoniumjodid.



Jodäthyl wirkt viel weniger energisch als Jodmethyl auf Diacetalamin ein. In ätherischer Lösung

liess ich auf 10 g Diacetalamin 5 g Jodäthyl zehn Stunden am Rückflusskühler im Ölbade bei einer Aussentemperatur von 60° C einwirken und destillierte den Äther und das überschüssige Jodäthyl ab. Den öligen Rückstand goss ich in einen Scheidetrichter und schüttelte mit Wasser ordentlich durch. Zu der dunkelbraunen Flüssigkeit gab ich dann konzentrierte Kalilauge und liess einige Zeit stehen. Die in Freiheit gesetzte sekundäre und tertiäre Base schwammen auf der Flüssigkeit, die quaternäre Ammoniumverbindung schied sich in kleinen Krystallen ab. Nun versetzte ich, nachdem ich die Kalilauge abgelassen hatte, mit Äther und nahm in demselben die Basen auf, die ich, nachdem ich von der in Äther unlöslichen Ammoniumverbindung abfiltriert hatte, von neuem mit Jodäthyl behandelte. Die dunkelbraunen Krystalle der Ammoniumverbindung behandelte ich in alkoholischer Lösung mit Tierkohle und krystallisierte aus Alkohol um. Die Ausbeute war bedeutend viel geringer als bei der Jodmethylanlagerung. Auch war es viel schwerer die Jodäthylverbindung rein darzustellen. Der Schmelzpunkt lag bei 72° C unter Zersetzung.

Mol. Gew. 433.

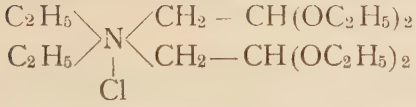
Die Jodbestimmung wurde mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und chromsaurem Kali als Indicator ausgeführt.

0,1273 g Substanz verbrauchten 2,95 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

0,1100 g Substanz verbrauchten 2,55 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

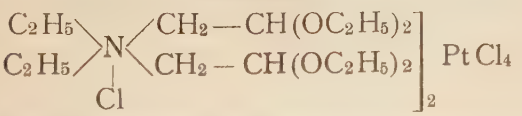
Berechnet:	Gefunden:
J = 29,33 %	29,17 %
J = 29,33 „	29,18 „

Diäthyldiacetalammoniumchlorid.



20 g der Jodäthylverbindung wurden mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Chlorsilber in einer Reibschale zusammengerieben und einige Zeit stehen gelassen. Vom gebildeten Jod- und überschüssigen Chlorsilber wurde abfiltriert und das in Lösung befindliche Diäthyldiacetalammoniumchlorid auf einem Wasserbade, dessen Temperatur 40° C nicht überstieg, eingedampft. Das Chlorid, welches sehr hygroskopisch ist, wurde auch nach längerer Zeit im Vakuumexsikkator nicht fest und stellte ich deshalb daraus das Platindoppelsalz dar.

Platindoppelsalz des Diäthyldiacetalammoniumchlorids.



Das Doppelsalz wurde wie üblich in wässeriger Lösung dargestellt und krystallisierte in schönen derben Krystallen. Der Schmelzpunkt konnte nicht

bestimmt werden, denn bei höherem Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

0,1053 g Substanz gaben 0,0868 g AgCl. 0,1033 g Substanz gaben 0,0196 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 20,88 %	20,78 %
Pt = 19,11 „	18,97 „

Versuch, den Dialdehyd des Diäthyldiacetalammoniumchlorids darzustellen.

Zu 10 g Diäthyldiacetalammoniumchlorid gab ich 10 g Wasser und unter guter Eiskühlung tropfenweise 60 g Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und liess einige Zeit stehen.

Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert.

Die Lösung des salzsauren Dialdehyds brachte ich, wie bei der Darstellung des Dialdehyds des Diacetalamins in einen Kolben, den ich auf 50° C in einem Wasserbade erhitzte und den ich andauernd evakuierte. Nach Verlauf von drei Tagen war die grösste Menge der Flüssigkeit abgesogen.

Es hinterblieb ein brauner zäher Rückstand, der auch nach längerer Zeit nicht fest wurde. Da ich die enstandene Verbindung nicht krystallisiert erhalten konnte, so stellte ich das

Platindoppelsalz des Diäthyldiacetalammoniumchlorids

her, welches aus der wässerigen Lösung des Salzes nach Zusatz von 10 %iger Platinchloridlösung in

kleinen rotbraunen Krystallen herauskrystallisierte. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden. Die Analyse stimmte auf folgende Formel.

$$[C_8H_{16}NO_2Cl]_2PtCl_4$$

Mol. Gew. 724,0

0,05030 g Substanz gaben 0,0135 g Pt

0,1026 g Substanz gaben 0,0274 g Pt.

0,1026 g Substanz gaben 0,1204 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Pt = 26,93 %	26,84 %	26,70 %
Cl = 29,42 „		29,04 „

Versuche das Benzyldiacetalamin darzustellen.

Berechnete Mengen Diacetalamin und Benzylchlorid liess ich unter den verschiedensten Umständen aufeinander einwirken, ohne dass eine Anlagerung stattfand. Bei der Weiterbehandlung und Destillation erhielt ich immer wieder Diacetalamin zurück. Auch die Anwendung von Benzyljodid führte zu keinem Erfolg.

Benzoyldiacetalamin.

$$C_6H_5CO-N\begin{matrix}CH_2-CH(OC_2H_5)_2\\CH_2-CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

Benzoyldiacetalamin wurde nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion dargestellt.

Zu 10 g Diacetalamin gab ich 40 g 10 %ige Natriumhydroxydlösung und kühlte die Mischung gut ab. Darauf setzte ich unter andauerndem Um-

schütteln allmählich 5,6 g Benzoylchlorid hinzu und schüttelte noch zwei Stunden in der Schüttelmaschine. Am Boden des Gefässes setzte sich ein dickes, dunkelbraungefärbtes Öl ab. Selbiges wurde in Äther aufgenommen und der Äther mit geglühter Pottasche getrocknet.

Nachdem der Äther abdestilliert worden war, wurde die Base in Vakuum destilliert. Der grössere Teil der Base ging bei 24 mm Druck bei 230° C über und zeigte bei nochmaliger Destillation den Siedepunkt 230 bis 232° C bei 24 mm Druck. Benzoyldiacetalamin ist ein dickes, schwach gelb gefärbtes Öl, welches nach einiger Zeit dunkel wurde. Die Analyse gab folgende auf die Formel

$$C_{19}\,H_{31}\,NO_5$$

stimmende Resultate.

Mol. Gew. 353

0,1662 g Substanz gaben 6,0 ccm feuchten Stickstoff bei 764 mm Druck und 25° C.

0,3786 g Substanz gaben 0,2928 g H_2O und 0,8912 g CO_2.

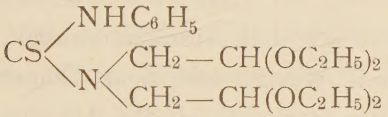
Berechnet:	Gefunden:
N = 3,96 %	4,04 %
C = 64,58 „	64,29 „
H = 8,78 „	8,59 „

Der Dialdehyd des Benzoyldiacetalamins konnte nicht dargestellt werden, da bei Zusatz von rauchender Salzsäure zum Benzoyldiacetalamin der Benzoylrest als Benzoësäure abgespalten wurde.

Versuche, die Harnstoffe aus Diacetalamin und cyansaurem Kali und Salzsäure, oder Rhodankalium

und Salzsäure darzustellen, führten zu keinem Resultat, da nicht vermieden werden konnte, dass sich die Acetalgruppen spalteten. Auch der Harnstoff aus Phenylisocyanat und Diacetalamin war nicht darzustellen. Jedoch erhielt ich den Diacetalphenylthioharnstoff aus Phenylsenföl und Diacetalamin

Diacetalphenylthioharnstoff.



Um den Harnstoff darzustellen, gab ich zu 10 g Diacetalamin 5 g Phenylsenföl und liess einige Stunden auf einem Wasserbade einwirken. Das Reaktionsgemisch, welches nicht fest wurde, sondern dickflüssig blieb, goss ich auf ein Uhrglas und liess es im Exsikkator stehen. Nach einigen Tagen war die ganze Masse zu einem Krystallkuchen erstarrt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich schön krystallisierende Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 78 ° C. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Mol. Gew. 384.

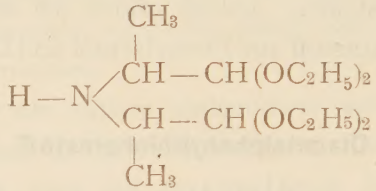
$C_{19} H_{32} N_2 O_4 S$

0,1280 g Substanz lieferten 8,5 ccm feuchten Stickstoff bei 19 ° C und 772 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,29 %	7,65 %

Ebenso wie ich durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloracetal in berechneten Mengen Diacetal-

amin darstellte, versuchte ich auf dieselbe Weise im Autoklaven aus α-Brompropiondiäthylacetal und Ammoniak eine sekundäre Base darzustellen, die folgende Formel haben müsste



Nachdem ich den Autoklaveninhalt, der genau so gewonnen wurde wie beim Diacetalamin, ausgeäthert hatte, trocknete ich den Äther mit trockenem Kaliumkarbonat und destillierte das dunkelbraune basische Öl im Vakuum bei 8 mm Druck. Bei 60 ° C ging ein grösserer Teil über, zum grössten Teil primäre Base, da hier der Siedepunkt der primären Base liegt. Dann stieg das Thermometer langsam und es ging wiederum beim selben Druck zwischen 150 und 160 ° C eine grössere Menge über. Ungefähr bei 160 ° C hätte man den Siedepunkt der sekundären Base vermuten müssen. Ich fraktionierte das zwischen 150 und 160 ° C aufgefangene noch mehrfach und erhielt ein dickes, stark basisch riechendes Öl, welches bei 8 mm Druck zwischen 157 und 159 ° C siedete.

Die Analysen stimmten aber garnicht auf die sekundäre Base hin, obwohl sekundäre Base dabei gewesen sein muss, da ich die Nitrosaminreaktion erhielt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. A. Michaelis und Dr. R. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu teil wurden, auszusprechen.